

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C14C 9/00, C08L 83/06		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22627 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00418 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1995 (06.02.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 04 890.4 16. Februar 1994 (16.02.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNEIP, Michael [DE/DE]; Erzbergerstrasse 30, D-67227 Frankenthal (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Lud- wigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: WATER-PROOFING PROCESS FOR LEATHERS AND PELTS BY COMB-LIKE CARBOXYLATED POLYSILOXANES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN MIT KAMMARTIG CARBOXYL- FUNKTIONALISIERTEN POLYSILOXANEN (57) Abstract <p>Leathers and pelts are water-proofed in an aqueous emulsion in the presence of emulsifiers by comb-like carboxylated polysiloxanes in which the carboxyl groups are linked to the main polymer chain by spacer groups in the form of linear or branched C₂- to C₄₀-alkylene groups that may be separated by up to 8 non-adjacent oxygen atoms or groups having the formulas -NR¹-, CO- or -CO-NR¹ and that may additionally bear up to 5 carboxyl groups or carboxylic acid amide groups having the formula -CO-NR¹R² in which the residues R¹ and R² stand for hydrogen or C₁- to C₄-alkyl. The spacer groups are linked to the main polymer chain by a direct bond, an oxygen atom or a group having the formulas -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- or -CO-O-.</p> (57) Zusammenfassung <p>Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in wässriger Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren mit kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit
kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum
Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit carboxylgruppen-
haltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emulsion in Gegenwart
10 von Emulgatoren. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Mittel zum
Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen
Emulsion.

Aus der EP-B 213 480 ist ein Verfahren zum Hydrophobieren von Le-
15 der und Pelzen unter Verwendung einer wäßrigen Emulsion aus 15
bis 90 Gew.-% Siliconöl, 5 bis 30 Gew.-% einer N-(C₉- bis
C₂₀-Acyl)aminosäure als Emulgator und wenigstens 5 bis Rest zu
100 Gew.-% Wasser mit einem pH-Wert von 5 bis 12 bekannt. Als Si-
liconöl können beispielsweise Dimethylpolysiloxane mit durch-
20 schnittlich 2 bis 10 Carboxylgruppen pro Molekül verwendet wer-
den.

Die Gebrauchseigenschaften und die anwendungstechnischen Ergeb-
nisse sind bei derartigen Siliconölemulsionen jedoch nicht opti-
25 mal. Die Stabilität der Emulsionen, insbesondere bei Lagerung,
sowie die Verträglichkeit mit Paraffinemulsionen sind ver-
besserungsbedürftig. Der hydrophobierende Effekt kann ebenfalls
noch verbessert werden. Leichte Beeinträchtigungen der Zurichtung
der Leder beim Hydrophobieren mit diesen Mitteln können ebenfalls
30 in einigen Fällen beobachtet werden. Weiterhin sollte die
Einsatzmenge an Siliconöl noch weiter abgesenkt werden.

Die hydrophobierende Wirkung der bestehenden Systeme reicht oft
für die Anforderungen des Marktes, insbesondere des US-Marktes,
35 nicht aus. Im dort üblichen Maeser-Test werden Flex-Werte >15000
verlangt. Dies ist mit den üblichen Produkten reproduzierbar
nicht möglich, so daß in der Praxis oft mit lösungsmittelhaltigen
Siliconen nachbehandelt werden muß (Spritz- oder Walzenauftrag).
Die lösungsmittelhaltigen Produkte belasten hierbei die Luft. Au-
40 Berdem erschwert eine oberflächliche Siliconisierung die Zurich-
tung der Leder, vor allem durch Haftungsprobleme. Als weitere
Schwierigkeit kommt hinzu, daß beim Einsatz zu hoher Siliconmen-
gen das erhaltene Leder, z.B. als Oberleder für Schuhe, zu weich
wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Lederhydrophobiermittel mit entsprechend verbesserten Gebrauchseigenschaften und verbesserten anwendungstechnischen Ergebnissen bereitzustellen.

- 5 Demgemäß wurde ein Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane eingesetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, -CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der
- 10 20 Polymerhauptkette verbunden sind.

- Die wesentliche Aufgabe dieser Spacergruppe ist es, einen bestimmten Abstand zwischen der Siliconpolymerhauptkette und den "reaktiven" Carboxylgruppen zu schaffen. Die aus Spacergruppen und Carboxylgruppen zusammengesetzten Seitenketten sind gleichsam die "Zinken des Molekülkamms".
- 25

- Bevorzugt werden für derartige Spacergruppen lineare Polymethylengruppen der Formel -(CH₂)_m- mit m = 2 bis 40, insbesondere 5 bis 25, vor allem 8 bis 18, sowie verzweigte, insbesondere nur geringfügig verzweigte, d.h. pro 3 C-Atome im linearen Teil der Kette nur im statistischen Mittel maximal eine Methyl- oder Ethylgruppe aufweisende C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, insbesondere C₅- bis C₂₅-Alkylengruppen, vor allem C₈- bis C₁₈-Alkylengruppen.
- 30 35

- Ein Teil oder die Gesamtheit der Spacergruppe kann aus Polyoxalkyleneinheiten, beispielsweise Polyoxyethyleneneinheiten, bestehen. Ebenso können hierzu analoge Polyazaalkyleneinheiten auftreten, bei denen die Kohlenstoffkette durch -NH-, -N(CH₃)-, -N(C₂H₅)-, -N(C₃H₇)- oder -N(C₄H₉)- unterbrochen ist. Auch können unterbrechende Carbonsäureamidgruppierungen wie -CO-NH- oder -CO-N(CH₃)- auftreten. Die Anzahl der unterbrechenden Heteroatome oder Heteroatomgruppierungen kann bis zu 8, insbesondere bis zu 5, vor allem bis zu 3 betragen.
- 40 45

3

Weiterhin können die Spacergruppen selbst als Substituenten weitere Carboxylgruppen oder auch Carbonsäureamidreste wie $-\text{CO}-\text{NH}_2$ oder $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ tragen. Die Anzahl solcher Substituenten kann bis zu 5, insbesondere bis zu 3, vor allem bis zu einem betragen.

5

Die Variable Z, die die Verknüpfung zwischen Spacergruppe und Polymerhauptkette darstellt, bedeutet vor allem eine direkte Bindung oder ein Sauerstoffatom, daneben aber auch eine Carbonyl-, eine Carbonsäureamid-, z.B. $-\text{CO}-\text{NH}-$ oder $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$, oder eine

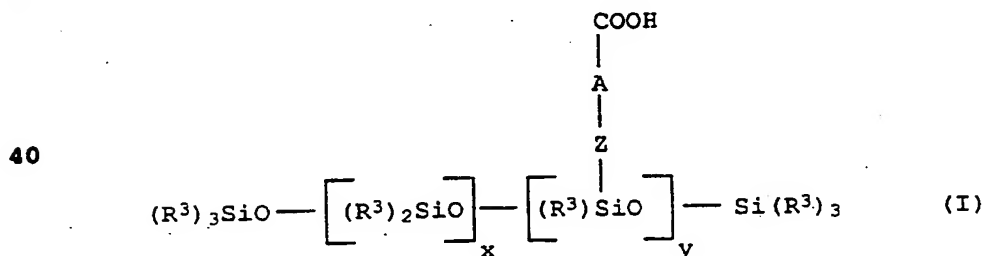
10 Carbonsäureester-Funktion. Im Fall von Carbonsäureamid- und Carbonsäureester-Funktionen kann das Carbonyl-Kohlenstoffatom sowohl an die Polymerhauptkette als auch an die Spacergruppe gebunden sein.

15 Unter Polysiloxanen sollen solche Polymeren verstanden werden, die in der Hauptkette wiederkehrende Si-O-Si-Einheiten aufweisen. Die verbleibenden Valenzen (mit Ausnahme der $-\text{Z}-\text{A}-\text{COOH}$ -Seitenketten) sind normalerweise durch Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - bis C_4 -Alkyl-
20 amino, Di- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Chlor oder Fluor abgesättigt. In den meisten Fällen treten hiervon C_1 - bis C_4 -Alkyl, insbesondere C_1 - bis C_3 -Alkyl, vor allem Methyl, und daneben noch Phenyl auf.

Meist liegen herstellungsbedingte Mischungen verschiedener Strukturtypen von Polysiloxanen vor: kettenpolymere Siloxane (meist Hauptkomponenten der Mischungen), verzweigte Siloxane, cyclische Siloxane und vernetzte Siloxane. Übliche Molekulargewichte für Polysiloxane liegen bei 5000 bis 150 000.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lederhydrophobiervorgangs setzt man als kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane solche ein, deren Hauptkomponente eine Struktur der allgemeinen Formel I

35



45

in der

die Reste R^3 gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxyl, C_1 - bis C_4 -Alkyl, Phenyl, C_1 - bis C_4 -Alkoxy, Amino, Mono- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Di- C_1 - bis C_4 -alkylamino, Chlor oder Fluor stehen, wobei an den Kettenenden jeweils
5 auch ein Rest R^3 für die Gruppierung $-Z-A-COOH$ stehen kann,

die Variable A eine lineare oder verzweigte C_5 - bis C_{25} -Alkylengruppe bezeichnet,

- 10 die Variable Z eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel $-NR^1-$, $-CO-$, $-CO-NR^1-$ oder $-CO-O-$ bedeutet, wobei R^1 für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl steht, und

- die Indices x und y der zugehörigen statistisch verteilten
15 Struktureinheiten in der Summe 50 bis 200 ergeben, wobei pro Molekül I im statistischen Mittel 1 bis 50, insbesondere 2 bis 20, vor allem 2,5 bis 15 Carboxylgruppen vorhanden sind,

aufweist.

20

Besonders bevorzugt werden solche Polysiloxane I eingesetzt, bei denen die Summe aus x und y 100 bis 500, insbesondere 120 bis 300, beträgt, wobei das Verhältnis der Indices x zu y bei 99:1 bis 9:1 liegt.

25

Von besonderem Interesse sind weiterhin Polysiloxane I, bei denen die Reste R^3 für C_1 - bis C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl, stehen.

- 30 Die Carboxylgruppen können sowohl als freie Carbonsäuren als auch in partieller oder vollständiger Salzform, beispielsweise als Alkalimetallsalze wie Natrium- oder Kaliumsalze, als Ammoniumsalze oder als Aminsalze, vorliegen.

- Das erfindungsgemäße Lederhydrophobierungsverfahren läßt sich besonders gut durchführen, wenn die wäßrige Emulsion der Polysiloxane
35 zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können, beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis $100^\circ C$, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralölen, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochenöl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse,
40 Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 Gew.-%, vor allem bis zu 30 Gew.-%, enthält.

- 45 Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Poly-

5

siloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch N-(C₉- bis C₂₀-Acyl)amino-säuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letztere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkanolaminsalze vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor allem 7 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, vor allem 7 bis 40 Gew.-% kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane. Die Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1:2 bis 1:5 mit Wasser zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophobierung zuzugeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch zweistufig während und nach der Nachgerbung erfolgen. Zweckmäßige Gerbstoffe für die Nachgerbung sind vegetabilische Gerbstoffe und synthetische Gerbstoffe, beispielsweise auf der Basis von Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensaten. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mitverwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung während oder nach der Nachgerbung erfolgt in der Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise, d.h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000 %, bevorzugt 100 bis 400 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydrophobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird der Emulgator üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit

Aluminiumsulfat, Zirkonsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 2 Gew.-%, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind basische Chromsulfate und Aluminiumsulfat bevorzugt.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind auch Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, -CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁ bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

Ein bevorzugtes derartiges Mittel enthält, bezogen auf die Menge der wäßrigen Emulsion,

- 25 3 bis 90 Gew.-% an kammartig carboxyfunktionalisierten Polysiloxanen,
3 bis 30 Gew.-% an Emulgatoren und
0 bis 50 Gew.-% an Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen, Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen
30 Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

Es ist ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß man in der Regel mit geringeren Mengen an kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Polysiloxane enthaltenden Hydrophobiermitteln schon ausreichende Hydrophobiereffekte erzielt.

40 Auch arbeitet das vorliegende Hydrophobierverfahren ohne organische Lösungsmittel auf rein wäßriger Basis.

Man erhält lagerstabile Emulsionen auch bei Mitverwendung von Paraffinen oder Mineralölen. Der lipophile Spacer verbessert ebenfalls falls die Verträglichkeit mit der Paraffin-Emulsion, da die Zugabe "normaler" Silikonöle zu einer stabilen Paraffin/Mineralöl-Emulsion in der Regel zur Trennung der Emulsion führt. Mit den

hier beschriebenen Polysiloxanen erhält man auch bei höheren Mengenteilen eine stabile Emulsion. Dies zeigt sich unter anderem daran, daß sich das Silikonöl einfach zur Paraffin-Emulsion einrühren läßt. Ein nochmaliger Homogenisierschritt ist für die

5 Emulsionsherstellung nicht unbedingt nötig. Dadurch ist es auch nicht notwendig, durch Viskositätserhöhung (z.B. durch Verdickungsmittel) das Produkt lagerstabil zu machen, so daß es in flüssiger, pumpbarer Form anwenderfreundlich vorliegt.

10. Durch die Verwendung der beschriebenen kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxane wird die Zurichtung, d.h. Oberflächenveredlung der Leder, deutlich weniger oder meist sogar nur unmerklich beeinflußt, da das Polysiloxan besser im Lederquerschnitt verteilt wird.

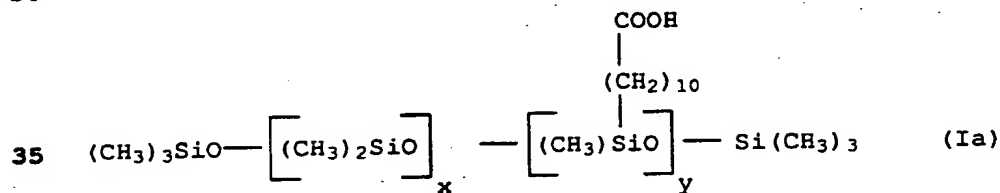
15 Die hydrophobierende Wirkung der beschriebenen kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxane ist gegenüber Polysiloxane enthaltenden Hydrophobiermitteln aus dem Stand der Technik deutlich verbessert.

20. Beispiele

Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxan-Emulsionen

25 Durch langsame Zugabe unter Rühren der entsprechenden Mengen an Polysiloxan (Viskosität: ca. 600 mm²/s) der statistischen Formel Ia

30



in der die Summe aus x und y ca. 140 bis 150 beträgt und y einen Wert von ca. 3 hat, zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch(36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion wurden ein 5 gew.-%ige (Emulsion 1) und eine 10 gew.-%ige Polysiloxan Ia-Dispersion (Emulsion 2) hergestellt.

45 Direkt beim Zusammenrühren entstehen stabile homogene Emulsionen, so daß eine anschließende Homogenisierung, z.B. mit einem Spalthomogenisator, nicht mehr erforderlich ist. Man kann die oben an-

gegebenen Komponenten auch einzeln zusammengeben, ohne daß sich an den Gebrauchs- oder anwendungstechnischen Eigenschaften etwas ändert.

5 Anwendungstechnische Prüfungen

Chromgegerbte Rindleder (wetblues) mit 2 mm Falzstärke, die auf einen pH-Wert von 5 entsäuert worden waren, wurden, jeweils auf das Falzgewicht bezogen, mit 4 Gew.-% handelsüblichem Mimosaextrakt, 4 Gew.-% eines handelsüblichen synthetischen Gerbstoffs, auf Basis Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensat, 3 Gew.-% eines handelsüblichen Polymergerbstoffs und 2 Gew.-% eines handelsüblichen Lederfarbstoffs 90 Minuten lang im Gerbfaß gewalkt.

15 Anschließend wurde mit jeweils 8 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, der hydrophobierenden Emulsion aus Beispiel 1 bzw. Beispiel 2 90 Minuten lang gewalkt und die Arbeitsflotte von 100 % mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,8 abgesäuert und anschließend gewaschen. Zum Schluß erfolgte eine Mineralsalzfixierung mit 3 Gew.-% eines handelsüblichen Chromgerbstoffs für 90 Minuten im Gerbfaß.

Die Leder wurden gewaschen, mechanisch ausgereckt und getrocknet. Die erhaltenen Leder waren weich und hatten einen angenehmen Griff und ließen sich gut zurichten.

Zum Vergleich wurde das gleiche gegerbte und gefärbte Leder mit 13 Gew.-% der Emulsion A, bezogen auf das Falzgewicht, in analoger Weise hydrophobiert.

30 Die Emulsion A wurde durch Zugabe von 11,3 Gew.-% eines üblichen Dimethylpolysiloxans mit 4 direkt an die Siliconpolymerhauptkette gebundenen Carboxylgruppen zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch(36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion erhalten.

Während sich die Emulsion A beim Stehen nach 7 Tagen bei 22°C getrennt hatte, waren die Emulsionen 1 und 2 bei 22°C nach 6 Monaten noch stabil.

40 Die Prüfung der nicht zugerichteten Leder im Bally-Penetrometer (gemäß IUP 10) ergab bei 15 % Stauchung für die Emulsionen 1 und 2 einen Wasseraufnahmewert (nach 24 h) von 16 Gew.-% bzw. 13 Gew.-% und für die Emulsion A einen entsprechenden Wasseraufnahmewert von 19 Gew.-%. In allen 3 Fällen erfolgte nach 24 kein Wasserdurchtritt.

9

Die Prüfung im Maeser-Test (gemäß ASTM D 2099-70; Prüfung sowohl angerauht als auch nicht angerauht) ergab für die Emulsionen 1 und 2 Flex-Werte von 15 000 bis 30 000 bzw. 20 000 bis >100 000 und für die Emulsion A entsprechende Werte von 5 000 bis 15 000.

5

Es ist klar zu erkennen, daß bei beiden Anwendungstests die erfindungsgemäß eingesetzten Emulsionen 1 und 2 besser abschneiden, obwohl das kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxan gegenüber dem üblichen Polysiloxan in geringerer Menge eingesetzt wurde (5 bzw. 10 Gew.-% in Emulsion 1 bzw. 2 gegenüber 11,3 Gew.-% in Emulsion A, wobei zusätzlich bei der Hydrophobierung von Emulsion 1 bzw. 2 nur 8 Gew.-% gegenüber 13 Gew.-% von Emulsion A verwendet wurden).

15

20

25

30

35

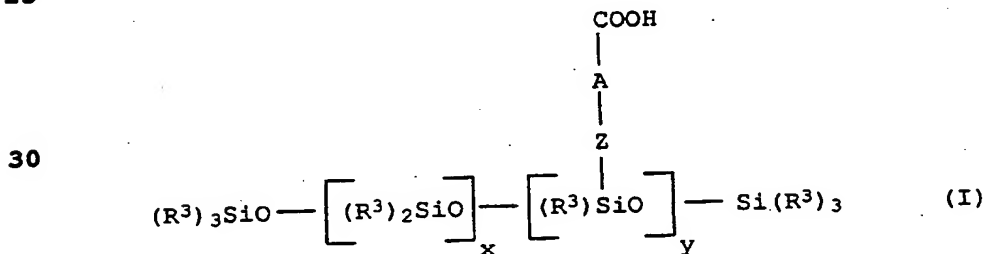
40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen mit
 5 carboxylgruppenhaltigen Polysiloxanen in einer wäßrigen Emul-
 sion in Gegenwart von Emulgatoren, dadurch gekennzeichnet,
 daß man kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane ein-
 setzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in
 10 Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen,
 die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder
 Gruppen der Formel -NR¹-, -CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein
 und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamid-
 gruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹
 15 und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die
 Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über
 eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine
 Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der
 Polymerhauptkette verbunden sind.
- 20 2. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als kammartig
 carboxylfunktionalisierte Polysiloxane solche einsetzt, deren
 Hauptkomponente eine Struktur der allgemeinen Formel I

25



35

in der

- 40 die Reste R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig von-
 einander für Wasserstoff, Hydroxyl, C₁- bis C₄-Alkyl, Phenyl,
 C₁- bis C₄-Alkoxy, Amino, Mono-C₁- bis C₄-alkylamino, Di-C₁-
 bis C₄-alkylamino, Chlor oder Fluor stehen, wobei an den
 Kettenenden jeweils auch ein Rest R³ für die Gruppierung -Z-
 A-COOH stehen kann,

45

die Variable A eine lineare oder verzweigte C₅- bis C₂₅-Alkylengruppe bezeichnet,

5 die Variable Z eine direkte Bindung, ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- bedeutet, wobei R¹ für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl steht, und

10 die Indices x und y der zugehörigen statistisch verteilten Struktureinheiten in der Summe 50 bis 200 ergeben, wobei pro Molekül I im statistischen Mittel 1 bis 50 Carboxylgruppen vorhanden sind,

aufweist.

15

3. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Polysiloxane I einsetzt, bei denen die Summe aus x und y 100 bis 500 beträgt, wobei das Verhältnis der Indices x zu y bei 99:1 bis 9:1 liegt.

20

4. Verfahren zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen nach den Ansprüchen 1 bis 3 in Gegenwart von zusätzlich Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen, Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

25

5. Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion, gekennzeichnet durch einen Gehalt an kammartig carboxyfunctionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, -CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

30

35

40

6. Mittel zum Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in Form einer wäßrigen Emulsion nach Anspruch 5, enthaltend

45

3 bis 90 Gew.-% an kammartig carboxyfunctionalisierten Polysiloxanen,

3 bis 30 Gew.-% an Emulgatoren und
0 bis 50 Gew.-% an Paraffinen, Paraffinölen oder Weißölen,
Mineralölen, natürlichen Fetten oder natürlichen Ölen oder synthetischen oder natürlichen Wachsen.

5

7. Verwendung von kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylen-
gruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome
oder Gruppen der Formel -NR¹-, -CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen
sein können und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei
die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen,
an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die
Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹-
oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind, in
emulgatorhaltigen wäßrigen Emulsionen zum Hydrophobieren von
Leder und Pelzfellen.

20

25

30

35

40

45



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C14C 9/00, C08L 83/06		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/22627
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	24. August 1995 (24.08.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00418		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, MX, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Februar 1995 (06.02.95)			
(30) Prioritätsdaten: P 44 04 890,4 16. Februar 1994 (16.02.94) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 8. September 1995 (08.09.95)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNEIP, Michael [DE/DE]; Erzbergerstrasse 30, D-67227 Frankenthal (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(54) Title: WATER-PROOFING PROCESS FOR LEATHERS AND PELTS BY COMB-LIKE CARBOXYLATED POLYSILOXANES			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON LEDER UND PELZFELLEN MIT KAMMARTIG CARBOXYLFUNKTIONALISIERTEN POLYSILOXANEN			
(57) Abstract			
<p>Leathers and pelts are water-proofed in an aqueous emulsion in the presence of emulsifiers by comb-like carboxylated polysiloxanes in which the carboxyl groups are linked to the main polymer chain by spacer groups in the form of linear or branched C₂- to C₄₀-alkylene groups that may be separated by up to 8 non-adjacent oxygen atoms or groups having the formulas -NR¹-, CO- or -CO-NR¹ and that may additionally bear up to 5 carboxyl groups or carboxylic acid amide groups having the formula -CO-NR¹R² in which the residues R¹ and R² stand for hydrogen or C₁- to C₄-alkyl. The spacer groups are linked to the main polymer chain by a direct bond, an oxygen atom or a group having the formulas -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- or -CO-O-.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Hydrophobieren von Leder und Pelzfellen in wässriger Emulsion in Gegenwart von Emulgatoren mit kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxanen, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C₂- bis C₄₀-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Gruppen der Formel -NR¹-, CO- oder -CO-NR¹- unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen der Formel -CO-NR¹R² tragen können, wobei die Reste R¹ und R² für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl stehen, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR¹-, -CO-, -CO-NR¹- oder -CO-O- mit der Polymerhauptkette verbunden sind.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowakenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C14C9/00 C08L83/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C14C C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 213 480 (BASF) 11 March 1987 cited in the application see abstract ---	1,5,7
A	EP,A,0 324 345 (BASF) 19 July 1989 see page 3, line 41-51 ---	1,5,7
A	EP,A,0 556 740 (WACKER-CHEMIE) 25 August 1993 see page 6, line 15-26 see page 6, line 40-42 ---	1
A	EP,A,0 205 096 (SUNSTAR GIKEN KK) 17 December 1986 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 1995

Date of mailing of the international search report

Z. 02 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/00418

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-213480	11-03-87	DE-A-	3529869	26-02-87
		CA-A-	1255855	20-06-89
		JP-C-	1856868	07-07-94
		JP-A-	62045700	27-02-87
		US-A-	4701269	20-10-87

EP-A-324345	19-07-89	DE-A-	3800629	20-07-89
		JP-A-	1215900	29-08-89
		US-A-	4931062	05-06-90

EP-A-556740	25-08-93	DE-A-	4204306	19-08-93
		AT-T-	122078	15-05-95
		CA-A-	2089338	14-08-93
		DE-D-	59300171	08-06-95
		JP-A-	6001919	11-01-94
		JP-B-	7039548	01-05-95
		US-A-	5336715	09-08-94

EP-A-205096	17-12-86	JP-C-	1812819	27-12-93
		JP-B-	5021139	23-03-93
		JP-A-	61283623	13-12-86
		DE-D-	3689573	10-03-94
		DE-T-	3689573	23-06-94
		US-A-	5079298	07-01-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 95/00418

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C14C9/00 C08L83/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C14C C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 213 480 (BASF) 11.März 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1,5,7
A	EP,A,0 324 345 (BASF) 19.Juli 1989 siehe Seite 3, Zeile 41-51 ---	1,5,7
A	EP,A,0 556 740 (WACKER-CHEMIE) 25.August 1993 siehe Seite 6, Zeile 15-26 siehe Seite 6, Zeile 40-42 ---	1
A	EP,A,0 205 096 (SUNSTAR GIKEN KK) 17.Dezember 1986 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29.Juni 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

7.08.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Girard, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00418

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-213480	11-03-87	DE-A- 3529869	26-02-87
		CA-A- 1255855	20-06-89
		JP-C- 1856868	07-07-94
		JP-A- 62045700	27-02-87
		US-A- 4701269	20-10-87

EP-A-324345	19-07-89	DE-A- 3800629	20-07-89
		JP-A- 1215900	29-08-89
		US-A- 4931062	05-06-90

EP-A-556740	25-08-93	DE-A- 4204306	19-08-93
		AT-T- 122078	15-05-95
		CA-A- 2089338	14-08-93
		DE-D- 59300171	08-06-95
		JP-A- 6001919	11-01-94
		JP-B- 7039548	01-05-95
		US-A- 5336715	09-08-94

EP-A-205096	17-12-86	JP-C- 1812819	27-12-93
		JP-B- 5021139	23-03-93
		JP-A- 61283623	13-12-86
		DE-D- 3689573	10-03-94
		DE-T- 3689573	23-06-94
		US-A- 5079298	07-01-92
